

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 468 024**

51 Int. Cl.:

B27N 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.07.2009 E 12187385 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.03.2014 EP 2546039**

54 Título: **Procedimiento para reducir la emisión de aldehídos y compuestos orgánicos volátiles de placas CG6 , utilización de aditivos para este fin y placa OSB**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
13.06.2014

73 Titular/es:

**KRONOTEC AG (100.0%)
Haldenstrasse 12
6006 Luzern, CH**

72 Inventor/es:

GRUNWALD, DR. DIRK

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 468 024 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

PROCEDIMIENTO PARA REDUCIR LA EMISIÓN DE ALDEHÍDOS Y COMPUESTOS ORGÁNICOS VOLÁTILES DE PLACAS OSB, UTILIZACIÓN DE ADITIVOS PARA ESTE FIN Y PLACA OSB

DESCRIPCIÓN

5

La presente invención se refiere a un procedimiento según la reivindicación 1 para fabricar compuestos de madera a partir de productos de trituración que contienen lignocelulosa, lográndose una emisión reducida de compuestos orgánicos volátiles y aldehídos, inclusive formaldehído de la madera, de los productos de la trituración y del compuesto de madera fabricado. Más exactamente se refiere la presente invención a procedimientos para reducir la emisión de compuestos orgánicos volátiles y aldehídos, inclusive formaldehído, tratándose la madera o los productos de trituración que contienen lignocelulosa con tiosulfatos, preferiblemente con una determinada combinación de compuestos de tiosulfatos y ureas, para impedir la emisión de estos compuestos orgánicos volátiles, inclusive aldehídos procedentes de la madera o del compuesto de madera fabricado. Además se refiere la presente invención a placas OSB que pueden fabricarse mediante este procedimiento, según la reivindicación 10 y a la utilización según la reivindicación 11. En particular proporciona la presente invención medios para el tratamiento de la madera o productos de la trituración que contienen lignocelulosa y compuestos de madera fabricados a partir de los mismos, que son adecuados para reducir la emisión de aldehídos, inclusive formaldehído, y compuestos orgánicos volátiles, así como su correspondiente utilización.

10

15

20

Estado de la técnica

La lignocelulosa o materiales que contienen lignocelulosa, como la madera y productos de la trituración de la madera, así como compuestos de madera fabricados a partir de los mismos, como placas de compuesto de madera, contienen, entre otros, compuestos orgánicos volátiles (VOC) y compuestos orgánicos muy volátiles (VVOC), como formaldehído. Como compuestos orgánicos volátiles se incluyen todas las sustancias orgánicas volátiles cuyo tiempo de retención en el cromatograma de gas se encuentra entre C6 (hexano) y C16 (hexadecano). Son compuestos orgánicos muy volátiles, entre otros, también el ácido fórmico y el formaldehído. La expresión aldehídos, tal como se utiliza aquí, incluye no sólo los compuestos volátiles, sino también todos los otros aldehídos, en particular formaldehído, salvo que se indique lo contrario.

25

30

Los compuestos orgánicos volátiles y compuestos orgánicos muy volátiles se presentan en función de la clase y del estado de las lignocelulosas, como el tipo de madera, la duración del almacenamiento, las condiciones de almacenamiento de la madera o bien de los productos de la trituración de la lignocelulosa, en distintas composiciones químicas y cantidades. Los VOC procedían al respecto esencialmente de sustancias de extracto de las lignocelulosas, por ejemplo de la madera o productos de transformación. Representantes prominentes de ello son sustancias como alfa pineno, beta pineno, delta-3-careno. Estos componentes se encuentran sobre todo en la madera de las coníferas. Los productos de transformación que se presentan por ejemplo durante el almacenamiento y el mecanizado de la madera y de los productos de trituración son por ejemplo pentanal y hexanal. Sobre todo las maderas de coníferas, a partir de las que se fabrican predominantemente placas de aglomerado, placas de fibra de densidad media (MDF) o placas OSB (de fibras orientadas), contienen grandes cantidades de resina y grasas, que dan lugar a la formación de compuestos de terpeno orgánicos volátiles y aldehídos. En parte resultan estas sustancias también mediante descomposición de los componentes principales de la madera, como lignina, celulosa y hemicelulosa. Los VOC, inclusive aldehídos y formaldehídos, pueden también formarse cuando se utilizan determinados adhesivos para la fabricación de los compuestos de madera.

35

40

45

Es un hecho de conocimiento general que todos los compuestos de madera, inclusive placas de aglomerado, placas de fibras y placas OSB emiten tanto formaldehído como también VOC y aldehídos al aire del entorno. Tal como ya se ha mencionado, se originan estas emisiones tanto mediante descomposición química dentro de la madera como también mediante descomposición química de los adhesivos con formaldehído utilizados. Por el contrario en la emisión de VOC existen exclusivamente liberaciones debidas a la madera, dividiéndose éstas en las llamadas emisiones primarias de componentes de la madera muy volátiles, como terpenos o productos de la descomposición química, como ácido acético y las llamadas emisiones secundarias o terciarias, por ejemplo aldehídos de más alta molecularidad, como pentanal o ácidos carbónicos de mayor molecularidad. Estos productos de descomposición se forman debido a procesos de oxidación de larga duración de componentes de la madera, como ácidos grasos, pero también lignina, celulosa y hemicelulosa.

50

55

60

Entre los adhesivos que se utilizan actualmente en la fabricación de compuestos de madera, como placas OSB, placas de fibras de densidad media, etc. se encuentran adhesivos aminoplásticos, como adhesivos de urea-formaldehído (adhesivos UF), adhesivos de melamina-urea-fenol-formaldehído (adhesivos MUPF) o adhesivos de melamina-urea-formaldehído (adhesivos MUF). Otros adhesivos, como los que se utilizan típicamente en compuestos de madera, incluyen adhesivos a base de diisocianatos (PMDI), adhesivos de poliuretano, adhesivos de fenol-formaldehído (adhesivos PF) y/o adhesivos de tanino-formaldehído (adhesivos TF) o mezclas de los mismos. En el campo de las placas de fibras se utilizan por ejemplo principalmente adhesivos aminoplásticos. La liberación de los VOC y del formaldehído tiene lugar tanto

65

5 durante la fabricación de los compuestos de madera como también después de su fabricación o durante su utilización. En la fabricación de placas de fibras puede llegarse, por ejemplo en el tratamiento termohidrolítico de los materiales que contienen lignocelulosa, a una descomposición química parcial de la madera. Los compuestos que entonces se forman, muy volátiles, como aldehídos y ácidos, emiten a continuación durante el posterior proceso de fabricación o durante la posterior utilización de los compuestos de madera fabricados. Los mismos pueden tener igualmente una influencia negativa sobre la resistencia adhesiva y con ello influir negativamente sobre las propiedades de los compuestos de madera fabricados.

10 El documento WO 02/072323 describe procedimientos para reducir la emisión de formaldehído procedente de productos en capas contenidos en al menos dos capas, tratándose la superficie de una placa o de un enchapado con una solución que contiene sulfito o bisulfito. En los ejemplos se representa que el enchapado se trata con una solución de sulfito, para reducir la emisión de formaldehído. Por el documento WO 2007/012350 se conocen procedimientos para fabricar artículos de compuestos de madera con reducida emisión de compuestos químicos, es decir, con baja emisión de formaldehído, cuando se utilizan resinas que contienen formaldehído. Aquí se propone el tratamiento de virutas de madera o fibras de madera con bisulfito.

20 Por el documento DE 10 2007 038 041 A1 se conocen procedimientos para reducir la emisión de aldehídos y compuestos orgánicos volátiles de compuestos de la madera, en los que se utilizan sales de sulfito o hidrosulfito, dado el caso en combinación con urea o derivados de la urea y dado el caso en combinación con hidróxidos alcalinos, alcalinotérreos o amónicos como aditivos.

25 Por el documento JP 2011 64 235 se conocen procedimientos para limitar la emisión de formaldehído de compuestos de madera, utilizándose tiosulfato como aditivo junto con adhesivos que contienen formaldehído.

30 Los compuestos de madera fabricados mediante procedimientos correspondientes al estado de la técnica muestran, en particular tras una larga utilización, una emisión de VOC y aldehído insatisfactoria.

35 Es una tarea de la presente invención, utilizando aditivos químicos, limitar a un bajo nivel la emisión de VOC (en particular de los aldehídos) y preferiblemente también la emisión de formaldehído de compuestos de madera. A la vez debería intervenir lo menos posible en el proceso tecnológico de la fabricación del compuesto de madera, para evitar costosas adaptaciones tecnológicas o reformas. Además debe evitarse igualmente perturbar químicamente el proceso. Cuando se utilizan los adhesivos usuales que contienen formaldehído, se realiza su endurecimiento bajo elevadas temperaturas y elevada presión. Además es una tarea de la presente invención mantener reducida la emisión de aldehídos y VOC a lo largo de todo el tiempo, es decir, durante la fabricación y la posterior utilización, más larga, de los compuestos de madera fabricados.

40 **Descripción de la invención**

45 La tarea se resuelve añadiendo un compuesto especial a la madera o a los productos de trituración que contienen lignocelulosa o a los compuestos de madera, para mediante transformación con los VOCs y los aldehídos, modificar los mismos tal que los mismos ya no emitan a partir de la madera o de los productos de la trituración y/o a partir de los compuestos de madera fabricados con estos productos de la trituración. Los compuestos que entonces resultan son de una molecularidad tan alta que ya no son volátiles y por lo tanto ya no contribuyen, tampoco a largo plazo, a las emisiones de VOC y/o emisiones de aldehídos, inclusive emisiones de formaldehído.

50 Un problema de los compuestos de madera fabricados a partir de la madera o de productos de la trituración que contienen lignocelulosa es en particular la liberación de los VOC y aldehídos durante la utilización. Es decir, los compuestos de madera emiten a lo largo de mucho tiempo VOC y aldehídos existentes en la madera, inclusive formaldehído. Los mismos se forman en parte, tal como antes se ha explicado, a lo largo del tiempo mediante transformaciones químicas en el compuesto de madera que contiene lignocelulosa. Por ejemplo en el compuesto de madera fabricado pueden aparecer, debido a la acción de la luz, el oxígeno, etc., los correspondientes productos de descomposición de componentes de la madera, como ácidos grasos, pero también lignina, celulosa y hemicelulosa, que a continuación, tal como antes se ha explicado, emiten a partir de la madera como la correspondiente emisión primaria o bien emisiones secundarias o terciarias.

55 Recientemente se encontró que cuando se añaden al menos dos componentes elegidos a partir de dos grupos i) y ii) distintos entre sí, tal como se explica más abajo, se reducen o limitan los inconvenientes descritos.

65 El aditivo puede añadirse antes o después de la trituración y elaboración de los productos de la trituración, por ejemplo tras el refinador cuando se trata de fibras. Los aditivos pueden entonces impregnarse en la madera y los productos de la trituración que contienen lignocelulosa pueden tratarse, por ejemplo

impregnarse, con los aditivos. Preferiblemente se aportan los aditivos inmediatamente antes del prensado en caliente o antes del secador. La adición del adhesivo puede realizarse entonces antes o después de aportar el aditivo. Los distintos componentes del aditivo pueden entonces aplicarse a la vez o separadamente. Es decir, el aditivo puede aplicarse en una solución existente sobre los productos de la trituración que contienen lignocelulosa tomando las correspondientes medidas. Alternativamente pueden tratarse individualmente los productos de la trituración que contienen lignocelulosa con los componentes. Así por ejemplo en una forma de ejecución preferente, cuando se utiliza una combinación de tiosulfato y urea o sus derivados, pueden aplicarse los componentes del grupo i) separadamente antes o después de los componentes del grupo ii). Esta aplicación o tratamiento puede realizarse entonces antes o después de aplicar el adhesivo. El adhesivo puede también aportarse entre la aplicación de un primer componente del aditivo y la del segundo componente del aditivo.

Una ventaja esencial de la presente invención consiste entonces en la aportación de aditivos, que en una etapa de reducción reducen los aldehídos, pero también otros compuestos orgánicos volátiles, en particular los que tienen enlaces dobles, con lo que se reduce a largo plazo la emisión de estos VOC y aldehídos, inclusive formaldehído y no se ve perturbado el proceso tecnológico. En el marco de la invención se comprobó que cuando se utilizan tiosulfatos, en particular de la fórmula general MeS_2O_3 o $\text{Me}_2(\text{S}_2\text{O}_3)$, siendo Me un metal alcalino o alcalinotérreo o amonio, pueden reducirse las emisiones, en particular la emisión a largo plazo, de VOC y aldehídos, inclusive formaldehído a partir de la madera y de los compuestos de madera.

Preferiblemente pueden reducirse estos problemas, en particular a largo plazo, mediante combinación de al menos dos componentes elegidos a partir de dos grupos i) y ii) diferentes entre sí. Preferiblemente contiene el aditivo por lo tanto al menos un componente de ambos grupos i) y ii).

El grupo i) incluye tiosulfatos. Se trata de tiosulfatos de la fórmula general MeS_2O_3 o $\text{Me}_2(\text{S}_2\text{O}_3)$, siendo Me un metal alcalino, alcalinotérreo o amonio. Preferentemente es el tiosulfato uno del grupo tiosulfato sódico, tiosulfato amónico, tiosulfato de litio, tiosulfato potásico, tiosulfato cálcico, tiosulfato magnésico. En particular se utiliza en el marco de la invención como sal de tiosulfato, tiosulfato sódico o tiosulfato amónico y de manera muy especialmente preferente tiosulfato amónico.

Contrariamente a la utilización descrita por ejemplo en el documento WO 2009/021702 A1 de compuestos de sulfito/hidrosulfito, no se transforman rápidamente los componentes de los tiosulfatos con compuestos de aldehído, como formaldehído, formando por ejemplo compuestos de adición poco solubles. Por el contrario la transformación se realiza sólo con retardo. El tiosulfato se oxida en una primera etapa, resultando sulfito como producto intermedio y sulfato como un producto. Correspondientemente puede aportarse a largo plazo un elemento auxiliar para la transformación para los aldehídos y compuestos orgánicos volátiles que resultan en la madera y en el compuesto de madera. De esta manera es posible reducir de manera muy efectiva y a largo plazo las emisiones de estas maderas y compuestos de madera. Además tienen los citados componentes propiedades antioxidantes y pueden así suprimir la emisión de VOC, que por ejemplo se origina mediante oxidación. El producto intermedio sulfito que resulta del tiosulfato puede reaccionar por ejemplo con enlaces dobles aislados, tal como los que contienen entre otros los terpenos, grasas o ácidos grasos, mediante reducción o adición con estos compuestos.

En una forma de ejecución preferente se añade en el procedimiento correspondiente a la invención al menos un tiosulfato a los productos de la trituración. Preferiblemente las sales entonces utilizadas son tiosulfato amónico y/o tiosulfato sódico.

El grupo ii) incluye urea y derivados de la urea, como urea de monometilol o urea de metileno. Preferiblemente se utiliza urea.

La urea reacciona igualmente con formaldehído formando urea de mono- y dimetilol. Esta transformación se realiza muy lentamente y permite así igualmente una reducción a largo plazo del nivel de formaldehído en los compuestos de madera. No obstante la utilización de urea aislada no es procedente, ya que la transformación con formaldehído se realiza muy lentamente y se trata de una reacción de equilibrio, tal que el formaldehído puede también emitirse de nuevo en un momento posterior.

En una forma de ejecución preferente de la presente invención se añade una combinación de al menos un componente del grupo i) y al menos un componente del grupo ii) a la madera o a los productos de la trituración o a los compuestos de madera en el procedimiento correspondiente a la invención. Debido a las distintas formas de reacción y tiempos de reacción de los componentes añadidos en cuanto al formaldehído y a los VOC, puede modificarse de manera muy efectiva la emisión a largo plazo de VOC y formaldehído, optimizándose así las características de los compuestos de madera. Además las sales de los tiosulfatos del grupo i) son adecuadas para estabilizar ureas del grupo ii), impidiéndose la hidrólisis de la urea. Así puede presuponerse una mejor efectividad del grupo ii).

Preferiblemente se añade la sal de tiosulfato, de las que al menos hay una, en una cantidad de 0,1% en peso al 5% en peso referido a la lignocelulosa atro (secado absoluto). Se añaden dosificadamente, de

ES 2 468 024 T3

manera especialmente preferente, cantidades de en cada caso un 0,2% al 1,5% en peso, por ejemplo una mezcla con aprox. 57% de contenido sólido con 1% sobre madera atro. La cantidad de urea se encuentra preferiblemente en la gama de 0,5 % en peso a 5% en peso referido a lignocelulosa atro.

5 Los medios de tratamiento correspondientes a la invención pueden utilizarse para reducir las emisiones de la madera, productos de trituración que contienen lignocelulosa o compuestos de madera, por ejemplo en la fabricación de compuestos de madera, realizándose la adición según el procedimiento correspondiente a la invención de manera conveniente mediante instalaciones de fabricación usuales para la dosificación de aglutinante, como tambor de encolado, encolado blow-line (de línea de soplado) o encolado en seco. Además es posible en el marco de la invención la adición de la solución a la estera mediante boquillas directamente antes de la prensa en caliente. Preferiblemente no se mezcla el aditivo con el adhesivo, sino que se añade antes o después de aplicar el adhesivo a los productos de trituración inmediatamente antes del prensado en caliente. Al respecto existe limitación a los adhesivos a base de isocianatos, como por ejemplo PMDI.

15 Alternativamente puede impregnarse también la madera directamente con los aditivos correspondientes a la invención. Esta impregnación puede realizarse antes de triturar la madera, pero siendo posible igualmente una impregnación tras fabricar el compuesto de madera.

20 Se prefiere especialmente un compuesto que contiene:

0 a 90% en peso de tiosulfato amónico

0 a 90% en peso de tiosulfato sódico

0 a 90% en peso de urea,

25 existiendo en cada caso componentes de los grupos i) y ii) en una cantidad de al menos un 0,1% en peso.

30 La presente invención se refiere además a compuestos (medios de tratamiento) para tratar la madera, productos de trituración que contienen lignocelulosa y compuestos de la madera y para reducir la emisión de compuestos orgánicos volátiles (VOC) y aldehidos, inclusive formaldehído, incluyendo al menos una i) sal de tiosulfato, preferiblemente en combinación con ii) urea y derivados de la urea.

Preferiblemente la sal de tiosulfato es la derivada del sodio y del amoníaco.

35 Otra forma de ejecución preferente se refiere a un compuesto (medio de tratamiento) del tipo antes citado, en el que se utiliza al menos una sal de tiosulfato en combinación con urea y/o un derivado de la urea.

40 Finalmente proporciona la presente invención placas OSB que pueden obtenerse según el procedimiento correspondiente a la invención. Estas placas OSB se caracterizan por una reducida emisión de componentes orgánicos volátiles, en particular aldehidos, inclusive formaldehído.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para reducir la emisión de componentes orgánicos volátiles y aldehidos procedentes de placas OSB (de fibras orientadas) fabricadas a partir de fibras de madera, incluyendo las etapas:
 - 5 a) aportación de fibras de madera,
 - b) adición de un aditivo a las fibras de madera, siendo el aditivo al menos un tiosulfato de la fórmula general MeS_2O_3 o $\text{Me}_2(\text{S}_2\text{O}_3)$, siendo Me un metal alcalino, alcalinotérreo o amonio, para tratar las fibras de madera y
 - 10 c) prensado de las fibras de madera mezcladas con el aditivo con un adhesivo a base de isocianatos bajo tratamiento térmico para fabricar las placas OSB.

2. Procedimiento para reducir la emisión de componentes orgánicos volátiles y aldehidos procedentes de placas OSB fabricadas a partir de fibras de madera según la reivindicación 1, incluyendo las etapas:
 - 15 a) aportación de las fibras de madera,
 - b) adición de un aditivo a las fibras de madera, siendo el aditivo una combinación de al menos dos componentes, siendo el primer componente al menos uno del grupo i) de los tiosulfatos de la fórmula general MeS_2O_3 o bien $\text{Me}_2(\text{S}_2\text{O}_3)$, siendo Me un metal alcalino, alcalinotérreo o amonio y el segundo componente al menos uno del grupo ii) urea y derivados de la urea, para tratar las fibras de madera y
 - 20 c) prensado de las fibras de madera mezcladas con el aditivo con un adhesivo a base de isocianatos bajo tratamiento térmico para fabricar las placas OSB.

3. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes,

25 **caracterizado porque** el tiosulfato del grupo i) está elegido a partir de tiosulfato sódico, tiosulfato amónico, tiosulfato de litio, tiosulfato potásico, tiosulfato cálcico, tiosulfato magnésico o mezclas de los mismos, en particular tiosulfato sódico o tiosulfato amónico.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes,

30 **caracterizado porque** el componente del grupo ii) es urea o un derivado de la urea, de urea de monometilol, urea de metileno, preferiblemente urea.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes,

35 en el que la cantidad de tiosulfato es de 0,1% en peso a 5% en peso de sustancia sólida referido a lignocelulosa atro (secado absoluto).

6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes,

en el que la cantidad de urea o derivado de la urea es de 0,1 % en peso a 5% en peso de sustancia sólida referido a lignocelulosa atro.

- 40 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes,

en el que los componentes de los grupos i) y ii) están aplicados separadamente sobre las fibras de madera.

- 45 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes,

en el que el aditivo se añade antes del prensado, pero después del desfibrado o desvirutado a las fibras de madera.

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes,

50 en el que la adición del aditivo se realiza antes o después del encolado de las fibras de madera desfibradas o desvirutadas.

10. Placa OSB que puede obtenerse mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9.

- 55 11. Utilización de al menos un componente del grupo i), preferiblemente al menos en cada caso un componente de los grupos i) y ii), siendo el grupo i) tiosulfatos de la fórmula general MeS_2O_3 o bien $\text{Me}_2(\text{S}_2\text{O}_3)$, siendo Me un metal alcalino, alcalinotérreo o amonio y el grupo ii) ureas y derivados de la urea, para reducir la emisión de compuestos orgánicos volátiles y aldehidos, inclusive formaldehído, a partir de placas OSB formadas a partir de fibras de madera con PMDI como adhesivo.